



**BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM**  
**VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR**  
**Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék**

**BIOMASSZA ALAPÚ PLATFORM MOLEKULÁK**  
**ELŐÁLLÍTÁSA ÉS ALKALMAZÁSA**

*MTA Doktori értekezés tézisei*

**Mika László Tamás**

**Budapest**  
**2018**

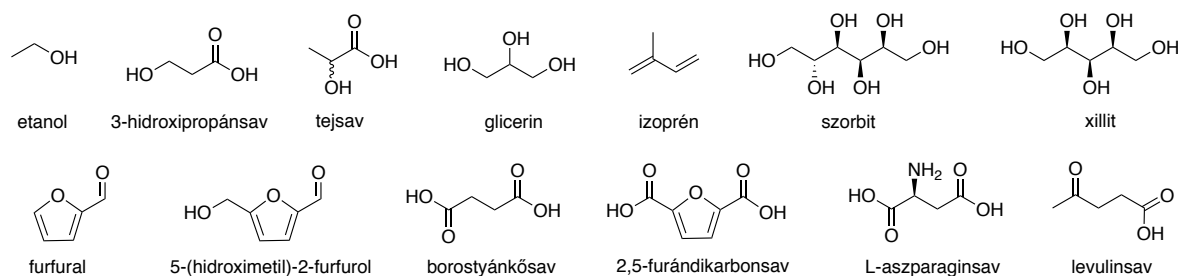


## 1 Bevezetés

Társadalmunk hosszú távú fenntarthatósága kétséget kizáróan attól függ, hogy rohamosan növekvő számú népességünket el tudjuk-e látni megfelelő mennyiségű energiával, élelemmel, ivóvízzel és hétköznapi javakkal anélkül, hogy Földünk működését hosszú távon veszélyeztetnénk. Modern civilizációnk életszínvonalának biztosítása szinte elképzelhetetlen a javaink jelentős részét előállító vegyipar folyamatos és biztonságos működése nélkül. Napjainkban az emberiség gyorsan növekvő energiaigénye mellett egyre több és több vegyipari terméket használ a belsőégésű motorokban elégetett tüzelőanyagoktól kezdve, a műtrágyákon, és polimereken át egészen a gyógyszerekig és növényvédőszerig. A hétköznapiakban nehezen találunk a környezetünkben olyan "dolgot", amiben ne lenne jelen kőolajból, vagy földgázból származó szénatom, és/vagy az adott termék az előállítása során ne esett volna át valamilyen kémiai átalakításon. Életünk tehát kémia, azaz vegyiparfüggő. Ennek mértékét egyértelműen jelzi, hogy az ágazat éves forgalma az Európai Vegyipar Tanácsának (CEFIC, Belgium) jelentése szerint 2015-ben meghaladta a 3500 milliárd eurót, amelyből az európai országok részesedése, beleértve a nem Unió tagállamokat is, 615 milliárd euró.<sup>1</sup> Összehasonlításképpen, a magyar GDP ugyanebben az évben 109,7 milliárd euró volt.<sup>2</sup> Ennek a forgalomnak a nyersanyag- és energiaigényét jelenleg több, mint 90%-ban fosszilis energiahordozók felhasználásával fedezzük. A növekvő ipari forrásigények és elsőként az ENSZ által 1997-ben elfogadott Kyotoi Egyezményben vállalt szén-dioxid kibocsátás csökkentési irányelv a kutatók figyelmét olyan innovatív megoldások kidolgozásának irányába fordították, melyekben a fosszilis alapú energia- és nyersanyagforrások helyett egy adott termék, vagy termékcsalád előállítására megújuló erőforrásokat/nyersanyagokat lehet alkalmazni. Ez az energiaipar területén a víz-, nap-, geotermikus- és szélenergia, valamint a biomassa,<sup>3,4</sup> a nyersanyagellátás területén pedig a szén-dioxid és szintén a biomassa célirányos felhasználását jelenti.<sup>5-11</sup> Figyelembe véve továbbá, hogy a fosszilis energiahordozók, különösen a kőolaj és a földgáz készleteinek pontos mennyisége ismeretlen, az alternatív nyersanyag- és energiaforrások felderítése és megfelelő átalakítási lehetőségek vizsgálata ezen megközelítésből is egyre sürgetőbb feladat.<sup>12</sup> Ennek köszönhetően a kémiai- és a vegyészmérnöki tudományokban napjaink meghatározó kutatási irányvonalai azon eljárások és technológiák fejlesztése, amelyekkel a fosszilis energiahordozók megújulókkal történő fokozatos helyettesítése megvalósítható, továbbá a vegyipar környezetkárosító hatásai hatékonyan csökkenthetők.

A szén-dioxid, mint a legnagyobb mennyiségben kibocsátott üvegházhatású gáz kémiai aktiválására több kiváló eredményt is közöltek,<sup>13</sup> azonban nagyvolumenű, hatékony és folyamatos átalakítására kétségtelenül a napenergia felhasználásával csak a természet képes. A fotoszintézis eredményeként évente a Földön szén-dioxidból és vízből termelt biomassa mennyisége meghaladja a 170 milliárd tonnát,<sup>5</sup> így kézenfekvő, hogy ennek a globálisan, nagy mennyiségben rendelkezésre álló és megújuló nyersanyagnak az alkalmazása kulcsszerepet fog betölteni a jövő vegyiparában és

olyan alternatívát szolgáltathat a szén-alapú építőelemek, ún. *platform molekulák* előállítására, amelyek részlegesen, vagy teljes egészében átvehetik a jelenleg fosszilis eredetű alapanyagok vegyiparban betöltött szerepét. Ezen potenciális építőelemek kb. harminc vegyületet tartalmazó sorából a legfontosabb tizenkét platform molekulát elsőként WERPY és PETERSEN az Egyesült Államok Energiaügyi Hivatalának 2004-ben megjelent "Top Value Added Chemicals From Biomass" című jelentésében közölte.<sup>14</sup> A következő hat év kutatási eredményeit áttekintve a szerzőpáros azonban felülvizsgálta eredeti jelentését és 2010-ben az ígéretes platform molekulák egy módosított listáját tette közzé (1. ábra),<sup>15</sup> amely jelenleg is elfogadott. A platform molekulák sorából azonban ki kell emelni azokat, amelyek a biomassza átalakítása során első stabil vegyületként izolálhatók. Ezek ún. elsődleges platform molekulákként definiálhatók és előállításuk hatékonysága értelemszerűen meghatározza a belőlük előállítható anyagok lehetséges szerepét.<sup>16</sup> A listából kiemelendő a hemicellulózból nyerhető furfurool (FAL) és a cellulózból 5-(hidroximetil)-2-furfurolon (5-HMF) keresztül nyerhető levulinsav (LA). Míg előbbiből szelektív redukcióval fontos ipari biomassza-alapú intermediér, a furfuril-alkohol (FOL),<sup>17</sup> utóbbiból a közelmúltban platform molekulának javasolt  $\gamma$ -valerolakton (GVL)<sup>18</sup> állítható elő.



**1. ábra.** Potenciális biomassza-alapú platform molekulák

A jövőben azonban a megfelelő források kiválasztásának és felhasználásának egyik alapkritériuma, hogy a biomassza vegyipari alapanyagként történő alkalmazása ne eredményezze az élelmezési célt szolgáló mezőgazdasági termékek, elsősorban a kukorica, a búza, a szója és a rizs piaci pozíciójának újraelosztását és nem utolsósorban árait,<sup>19</sup> amelyek az általános vélekedéstől eltérően nem függetlenek a kőolaj világpiaci árától, annak változásával tendenciózusan változnak. Ennek köszönhetően az utóbbi tíz évben intenzív kutatások indultak a biomassza hulladékok, pl. mező- és erdőgazdasági hulladékok, továbbá élelmiszeripari maradékok hasznosítására, beleértve ezen források szénhidrát- és lignintartalmának platform molekulákká történő átalakítását.<sup>20–22</sup> Az Európai Unió "H2020-WASTE-2015-two-stage" címmel közzétett pályázati felhívása<sup>23</sup> – amely a hulladékok hatékony átalakítására alkalmas, legalább TRL3 (Technology Readiness Level 3) szinten rendelkezése álló és piacképes innovációkat támogatott – kifejezetten kihangsúlyozta, hogy csak olyan alapanyagok feldolgozására lehetett javaslatot tenni, melyek piaca sem direkt, sem indirekt módon nem kapcsolódik az élelmiszer- és táplálék célú alkalmazásukhoz. Figyelembe véve, hogy a fent említett lignocellulóz-alapú hulladékok összetétele közel azonos az elsődleges mezőgazdasági

termények (kukorica, rizs, szójabab, stb.) összetételével,<sup>24</sup> a hulladékok cellulóz-, hemicellulóz- és lignin tartalmának hatékony elválasztása és szelektív átalakítása valóban ígéretes lehet a jövő vegyiparában.

A technológiai kihívásokon kívül a biomassza-alapú vegyipar másik kulcskérdése, hogy a rendelkezésre álló forrásokból, az előállított termék piacának méretét figyelembe véve fedezhető-e annak éves kereskedelmi szükséglete. Fenntarthatósági számítások bizonyították, hogy pl. az Egyesült Államokban a belsőégésű motorokban felhasznált éves tüzelőanyag-mennyiség kukoricakeményítéből származó bioetanol alapú előállításához az ország jelenleg megművelt földterületének 214%-án kellene kukoricát termelni.<sup>25</sup> A repülőgépek turbináiban elégetett kerozinhoz további 40%, az etilén és propilén esetében pedig átlagosan további 14,5% és 9,2% megművelt területre lenne szükség. Ezen adatok alapján nem kérdéses, hogy a közlekedés tüzelőanyag szükséglete biomassza alapon nem fedezhető. A kisebb volumenben forgalmazott vegyi anyagok, mint pl. az oldószerek egy részének kiváltása, vagy jelentősen értéknövelt molekulák előállítása, azonban tetemes mértékben hozzájárulhat az adott területen használt fosszilis eredetű forrásigények csökkentéséhez, illetve egy adott katalitikus átalakítás környezetbarát megvalósításához.

Jelen értekezés az elmúlt 10 év kutatómunkája során elért eredményeimre támaszkodik. A kutatás magában foglalja a biomassza-hulladékok értéknövelési lehetőségeinek vizsgálatát, a levulinsav,  $\gamma$ -valerolakton és a furfuril alkohol előállítására alkalmas katalitikus rendszerek fejlesztését, a termékelegyek elválasztása szempontjából fontos gőz-folyadék egyensúlyi (VLE) adatok és modell-paramétereinek meghatározását, valamint a biomassza alapú oldószerek homogén katalitikus átalakításokba való alkalmazásainak vizsgálatát.

## 2 A bevezetőben felhasznált irodalmak listája

- 1 Cefic European Facts & Figures <http://www.cefic.org/Facts-and-Figures/> (letöltve 2017. június 20.)
- 2 Központi Statisztikai Hivatal, [http://www.ksh.hu/docs/hun/xstadat/xstadat\\_eves/i\\_gpt015.html](http://www.ksh.hu/docs/hun/xstadat/xstadat_eves/i_gpt015.html) (2017. június 20.)
- 3 Jacobson, M. Z.; Delucchi, M. A. Providing All Global Energy with Wind, Water, and Solar Power, Part I Technologies, Energy Resources, Quantities and Areas of Infrastructure, and Materials. *Energy Policy* **2011**, *39*, 1154–1169.
- 4 Delucchi, M. A.; Jacobson, M. Z. Providing All Global Energy with Wind, Water, and Solar Power, Part II Reliability, System and Transmission Costs, and Policies. *Energy Policy* **2011**, *39*, 1170–1190.
- 5 Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass Into Chemicals. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411–2502.
- 6 Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. Synthesis of Transportation Fuels From Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044–4098.
- 7 Ragauskas, A. J.; Williams, C. K.; Davison, B. H.; Britovsek, J.; Cairney, C. A.; Frederick, W. J.; Hallett, J. P.; Leak, D. J.; Liotta, C. L.; Mielenz, J. R.; Murphy, R.; Templer, R.; Tschaplinski, T. The Path Forward for Biofuels and Biomaterials. *Science*, **2006**, *311*, 484–489.
- 8 Lee, A. F.; Bennett, J. A.; Manayil, J. C.; Wilson, K. Heterogeneous Catalysis for Sustainable Biodiesel Production Via Esterification and Transesterification. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7887–7916.
- 9 Zhou, C.-H.; Xia, X.; Lin, C.-X.; Tong, D.-S.; Beltramini, J. Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass to Fine Chemicals and Fuels. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5588–5617.
- 10 Gallezot, P. Conversion of biomass to selected chemical products. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 1538–1558.
- 11 Azadi, P.; Inderwildi, O. R.; Farnood, R.; King, D. A. Liquid Fuels, Hydrogen and Chemicals From Lignin: a Critical Review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2013**, *21*, 506–523.
- 12 Deffeyes, K.S. *Beyond Oil: The View from Hubbert's Peak*, Farrar, Straus and Giroux, New York, 2005.
- 13 Sordakis, K.; Tang, C.; Vogt, L. K.; Junge, H.; Dyson, P. J.; Beller, M.; Laurenczy, G. Homogeneous Catalysis for Sustainable Hydrogen Storage in Formic Acid and Alcohols. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 372–433.
- 14 Werpy, T.; Petersen, G. *Top Value Added Chemicals from Biomass, Volume I—Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*, Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) and the National Renewable Energy Laboratory (NREL), US Department of Energy, 2004.
- 15 Bozell, J. J.; Petersen, G. R. Technology Development for the Production of Biobased Products From Biorefinery Carbohydrates—the US Department of Energy's "Top 10" Revisited. *Green Chem.* **2010**, *12*, 539–554.
- 16 Mika, L. T.; Cséfalvay, E.; Néneth, Á. Catalytic Conversion of Carbohydrates to Initial Platform Chemicals: Chemistry and Sustainability. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 505–613.
- 17 Mariscal, R.; Maireles-Torres, P.; Ojeda, M.; daba, I. S. X.; Granados, M. L. X. P. Furfural: a Renewable and Versatile Platform Molecule for the Synthesis of Chemicals and Fuels. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1144–1189.
- 18 Horváth, I. T.; Mehdi, H.; Fábos, V.; Boda, L.; Mika, L. T.  $\gamma$ -Valerolactone—a Sustainable Liquid for Energy and Carbon-Based Chemicals. *Green Chem.* **2008**, *10*, 238–242.
- 19 Horváth, I. T.; Anastas, P. Innovations and Green Chemistry. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2169–2173.
- 20 Tuck, C. O.; Perez, E.; Horvath, I. T.; Sheldon, R. A.; Poliakoff, M. Valorization of Biomass: Deriving More Value from Waste. *Science*, **2012**, *337*, 695–699.
- 21 Sheldon, R. A. Green Chemistry, Catalysis and Valorization of Waste Biomass. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2016**, *422*, 3–12.
- 22 Barta, K.; Ford, P. C. Catalytic Conversion of Nonfood Woody Biomass Solids to Organic Liquids. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1503–1512.
- 23 CALL – WASTE: A Resource to Recycle, Reuse and Recover Raw Materials, Waste-7-2015: Ensuring sustainable use of agricultural waste, co-products and by-products. <https://ec.europa.eu> (2017. július 11.)
- 24 Mika, L. T.; Cséfalvay, E.; Horváth, I. T. The Role of Water in Catalytic Biomass-Based Technologies to Produce Chemicals and Fuels. *Catal. Today* **2015**, *247*, 33–46.
- 25 Cséfalvay, E.; Akien, G. R.; Qi, L.; Horváth, I. T. Definition and Application of Ethanol Equivalent: Sustainability Performance Metrics for Biomass Conversion to Carbon-Based Fuels and Chemicals. *Catal. Today* **2015**, *239*, 50–55.

### 3 Célkitűzések

Kutatómunkám céljaként a biomassza-alapú platform molekulák szintézisei közül a lignocellulóz levulinsavvá, a levulinsav  $\gamma$ -valerolaktonná, és a furfurool furfuril-alkohollá való átalakításának vizsgálatát, a felsorolt reakciókhoz nagyobb aktivitású és szelektivitású, valamint lehetőség szerint újrafelhasználható katalizátor rendszerek fejlesztését és optimalizálását foglalmaztam meg.

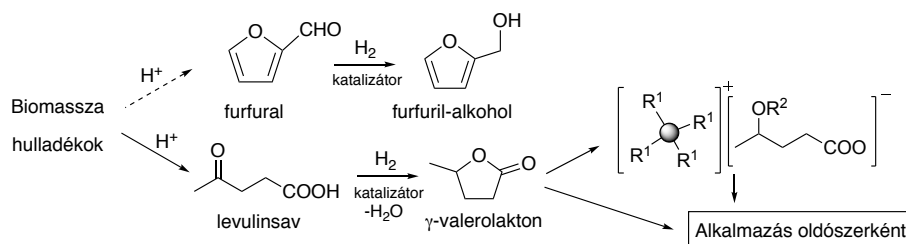
A levulinsav előállítása során céлом volt a mikrohullámú szintézistechnika alkalmazásának, valamint lignocellulóz-alapú hulladékok mikrohullámú körülmények közötti átalakításának vizsgálata.

A  $\gamma$ -valerolakton szintézisére vonatkozóan újrafelhasználható homogén katalizátorra, a levulinsav enantioszelektív redukciójára és a reakcióelegyek elválasztására vonatkozóan korábban nem közöltek adatokat. Utóbbinak nemcsak a nagyobb méretben történő gyártás, hanem a tiszta termékáramot igénylő felhasználás szempontjából is kulcsjelentősége van. Célként azonosítottam tehát a  $\gamma$ -valerolakton és az optikailag tiszta  $\gamma$ -valerolakton homogén katalitikus szintézisének fejlesztését. A reakciók során keletkező melléktermékek elválasztásához az iparilag is releváns eljárás, a desztilláció tervezéséhez elengedhetetlen gőz-folyadék egyensúlyi adatok, valamint ezek termodinamikai (Wilson, NRTL, UNIQUAC) modellparamétereinek meghatározását kívántam elvégezni.

A furfurool szelektív, ugyanakkor környezetbarát redukciója még napjainkban is kihívást jelent. Céлом volt tehát az átalakítás homogén katalitikus körülmények közötti vizsgálata.

A közelmúltban a  $\gamma$ -valerolakton több potenciális felhasználási lehetőségét is igazolták, azonban a molekulában rejlő további lehetőségek feltárása szintén kutatómunkám részét képezte. Tekintettel arra, hogy a szintetikus és katalitikus kémiában az oldószerhasználat óriási méreteket ölt, egy olyan megújuló forrásból származó oldószer alkalmazása, amely megfelelő fizikai (pl. alacsony gőznyomás és toxicitás) és kémiai (pl. polaritás, alacsony reaktivitás) tulajdonságokkal rendelkezik, hozzájárulhat egy adott átalakítás környezetbarát megvalósításához. Munkám további célja volt tehát a  $\gamma$ -valerolakton akár tiszta formában, akár ionos folyadékká alakítást követően oldószerként történő felhasználásának vizsgálata olyan fontos reakciókba való bevezetéssel mint a hidroformilezés, karbonilezés, hidrogénezés, vagy keresztkapcsolási reakciók.

A kutatómunkám során vizsgált átalakításokat, szintéziseket és alkalmazásokat az 2. ábrán foglalom össze.



**2. ábra.** A disszertációban tárgyalt átalakítások és alkalmazások  
 —→, □: Vizsgált átalakítás és alkalmazás, ----→: Nem vizsgált lépés, ●: N vagy P;  
 R<sup>1</sup>: Me, Et, Pr, Bu, Pe, Hex; R<sup>2</sup>: Me, vagy Et

## 4 Anyagok és kísérleti módszerek

A kísérleti munka során felhasznált alapvegyületeket kereskedelmi partnerektől (Molar Chemicals Kft., Sigma Aldrich Kft., Eursoop Co. és Merck Kft.) szereztem be.

A szerves kémiai átalakítások és szintézisek kivitelezéséhez alapvető preparatív laboratóriumi műveleteket és szintézis technikákat alkalmaztam. Inert reakciókörülményeket igénylő átalakítások során Schlenk-technikát használtam. Az izolált vegyületek tisztításához oszlopkromatográfiát és desztillációs elválasztást alkalmaztam. A biomassza hulladékok egy részét a Mogyi Kft. Csávoly (napraforgóhéj), valamint az Augusztus 20 Mezőgazdasági Rt. Baja (búzaszalma, kukoricacsutka) bocsátotta rendelkezésemre. Az egyéb háztartási hulladékok, valamint a tea és kávé minták saját fogyasztás maradékai voltak.

A nagynyomású reakciókat a standard nagynyomású reakciók kivitelezésének előírásai szerint Parr gyártmányú saválló reaktorokban (mérettől függően 25 mL (Parr 4742) vagy PID 4842 szabályzóegységgel ellátott 120 mL (Parr 4560)) végeztem.

A reakció analízisére gázkromatográfiát (HP 5890, Agilent 6890N, Chrom-Card Trace GC-Focus és Finnigan Trace), tömegspektrometriát (Shimadzu QP-2010S), NMR spektroszkópiát (Bruker-Avance 250 MHz) és vékonyréteg kromatográfiát alkalmaztam. A királis vegyületek elválasztása Cyclodex oszloppal történt. Az *in situ* IR méréseket SiComp<sup>TM</sup> mérőfejjel felszerelt ASI ReactIR<sup>TM</sup> 1000 készüléken, a nagynyomású NMR méréseket 10 mm-es titánfejjel ellátott zafír NMR csőben végeztem. A sűrűségmérések Anton Paar DMA 4500 M, a viszkozitásmérések Anton Paar Physica MCR 301 készülékeken történtek. A TG mérések PerkinElmer Simultaneous Thermal Analyser készülékkel történtek. A szárítási kísérleteket Metefem-FF403 készüléken, a mikrohullámú kísérleteket Milestone Multisynth AFC-FO 300 készülékkel végeztem. A hagyományos fűtéssel végzett biomassza átalakításokat nyomásálló 15 mL-es ACE csőben hajtottam végre.

Az illékony komponensek gőznyomás adatait, valamint a biner elegyek gőz-folyadék egyensúlyi adatait saját tervek szerint módosított Gillespie készülék segítségével határoztam meg.

A minták D-glükóz-, D-fruktóz- és szacharóztartalmát Megazyme kit (K-SUFRG 06/14) segítségével, Jasco 7800 típusú UV-VIS spektrofotométeren, 340 nm-es hullámhosszon határoztam meg.

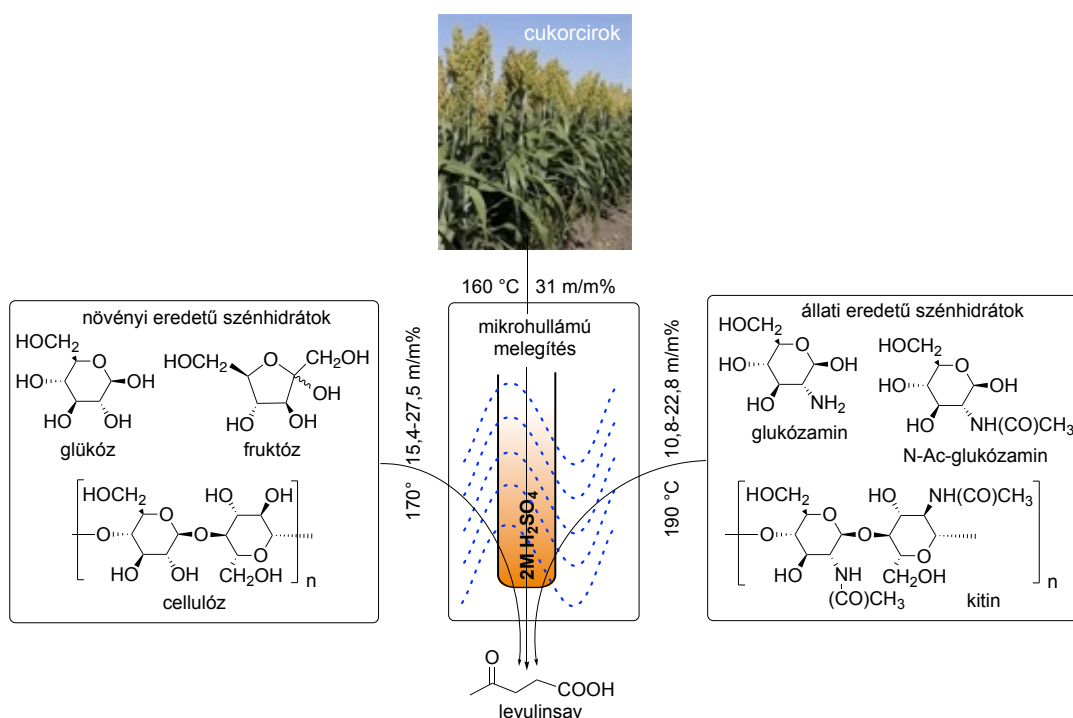
## 5 A kutatómunka során elért új tudományos eredmények összefoglalása

1. A különböző szénhidrátok, a cukorcirok (*Sorghum bicolor*), és számos lignocellulóz-alapú biomassza- és háztartási hulladékok savkatalizált, mikrohullámú fűtési technikával segített átalakításának vizsgálata során igazoltam, hogy az ígéretes platform molekulaként nyilvántartott levulinsav, alapanyagtól függően, optimalizált körülmények között 7–31 m/m% hozammal



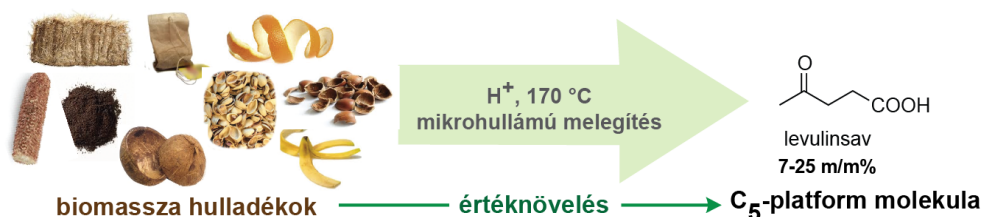
állítható elő. A vizsgálatok eredményeképpen megállapítható, hogy sósav jelenlétében magasabb termékhozamok várhatók, továbbá a mikrohullámú fűtési technika alkalmazásának nincs számottevő hatása a hozamra, egyedüli előnye a reakcióidő számottevő csökkentésében mutatható ki. A savkoncentráció optimálisnak tekinthető értéke mindkét forrástípus esetében 2 M.

- a. A reakciókörülményekre vonatkozóan megállapítottam, hogy a növényi eredetű szénhidrátokhoz kisebb (170 °C), az állati eredetű szénhidrátokhoz magasabb (190 °C) hőmérsékletre van szükség. A levulinsav hozamok tartománya növényi forrás esetében 15,4–27,5 m/m%, az állati eredetű forrásokra 10,8–21,6 m/m%.
- b. A modellvegyületek vizsgálata során kapott optimális reakciókörülmények kiváló egyezést mutatnak a cukorcirok mint magas cukortartalmú, nem étkezési célra termesztett növény nyers préslevéből centrifugálással tisztított alapanyag átalakítása során kapott optimális körülményekkel (160 °C, 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).



- c. A modellvegyületeken meghatározott reakciókörülmények sikeresen alkalmazhatók a különböző nyers, kezeletlen lignocellulóz-alapú hulladékok, mint pl. mezőgazdasági és háztartási hulladékok szénhidráttartalmának levulinsavvá történő átalakítására.
  - i. A termékhozamok alapanyagtól függően 7–25 m/m% között változnak.
  - ii. A jelentős energiaigénnyel bíró szárítási művelet elhagyható a feldolgozási technológiából.
  - iii. A mikrohullámú fűtési technikát és a hagyományos fűtési technikát ezeken az alapanyagokon is összehasonlítva igazolható, hogy a mikrohullámú technika alkalmazásának a termékhozamra nincs számottevő hatása, ún. "MW-hatás" nem

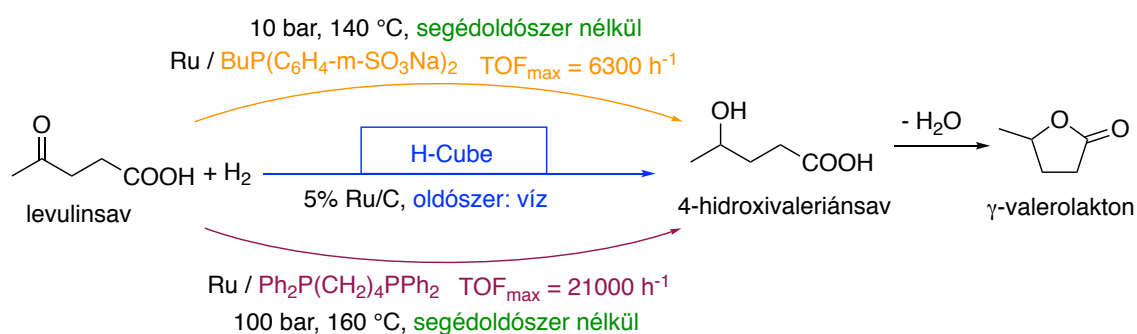
mutatható ki, azonban a reakcióidő mintegy 95%-kal, 8 h-ról 0,5 h-ra csökkenthető.



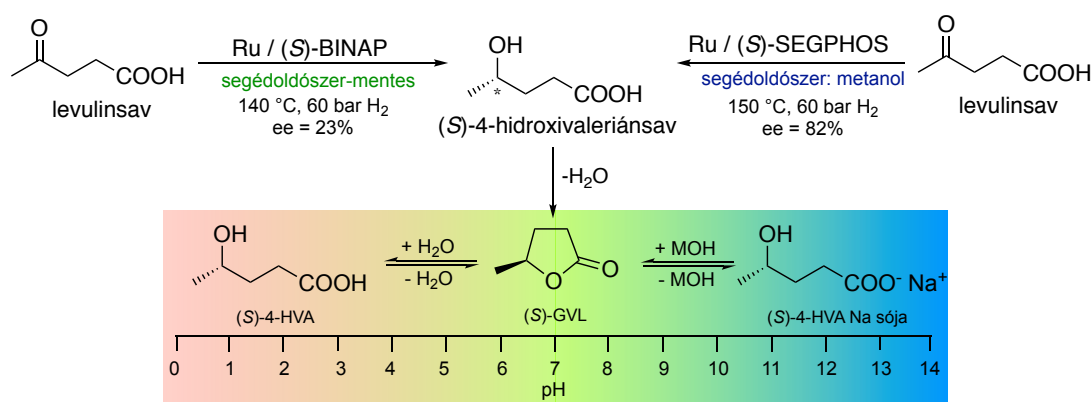
2. Új, ruténium-alapú, újrafelhasználható homogén katalitikus rendszereket dolgoztam ki a levulinsav szelektív redukciójának megvalósítására. A vizsgálatok során

- igazoltam, hogy a különböző egy és két alkilcsoportot tartalmazó  $\text{R}_n\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}$  foszfinok szulfonálása során keletkező  $\text{R}_n\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{Na})_{3-n}$  ( $n = 1, 2$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Pr}, i\text{Pr}, \text{Bu}, \text{Cp}$ ) ligandumok elektronikus és szterikus tulajdonságai nem változnak számottevően,
- bizonyítottam, hogy a  $\text{R}_n\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{Na})_{3-n}$  ( $n = 1, 2$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Pr}, i\text{Pr}, \text{Bu}, \text{Cp}$ ) ligandumokkal módosított homogén ruténium katalizátorok 100% konverzió és szelektivitás mellett képesek a levulinsavat redukálni, segédoldószer- és segédanyagmentes körülmények között,
- igazoltam, hogy a homogén ruténium-alapú katalizátor aktivitása a  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$  ligandummal számottevően növelhető, és a katalizátor aktivitásvesztés nélkül minimum tíz cikluson keresztül újrafelhasználható. Az elért  $\text{TOF} = 21200\text{ h}^{-1}$  katalitikus ciklusfrekvencia az eddig ismert legmagasabb érték erre az átalakításra.

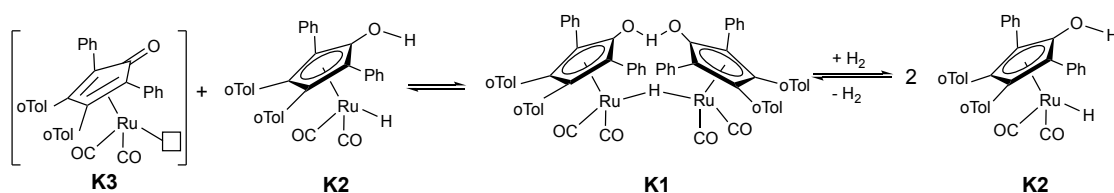
A reakciót folyamatos áramlású reaktorokban (H-Cube<sup>®</sup> és H-CubePro<sup>®</sup>) vizsgáltam és különböző heterogén katalizátorokat hasonlítottam össze. Megállapítottam, hogy az 5% Ru/C katalizátor segítségével a levulinsav 100 °C hőmérsékleten és 100 bar hidrogénnyomáson 100% szelektivitással alakítható át  $\gamma$ -valerolaktonná. A heterogén katalizátor aktivitása  $(\text{C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{Na})_2$  ligandum hozzáadásával növelhető, amely feltételezhetően a katalizátoron történő adszorpció után fejti ki hatását és a szubsztrátummal nem lép kölcsönhatásba.



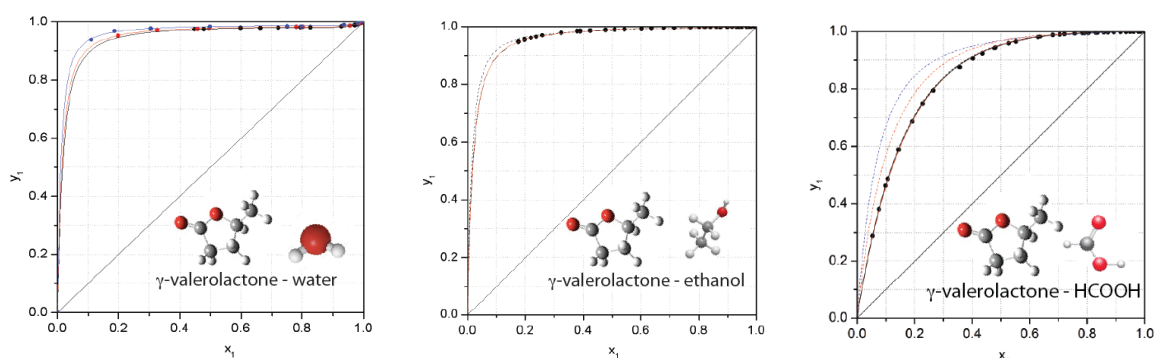
3. Az enantiomertiszta  $\gamma$ -valerolaktont biomassza-alapú királis építőelemnek javasoltam. Bizonyítottam, hogy az enantiomertiszta  $\gamma$ -valerolakton gyűrűjének nyitása és zárása 25–100 °C és 1–13 pH tartományban nincs hatással a molekula aszimmetriacentrumának stabilitására. Elsőként bizonyítottam, hogy a BINAP ligandummal módosított Ru-alapú katalizátorrendszer alkalmas a levulinsav segédoldószer-mentes ún. „neat” redukciójára, mely során az elérhető enantiomertöbbslet 23%. Az előre preparált  $(S)$ -[(RuCl(SEGPHOS))<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>3</sub>]<sup>−</sup>[NH<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>]<sup>+</sup> katalizátor prekursor alkalmazásával, metanolban mint segédoldószerben, 60 bar H<sub>2</sub> nyomáson és 150 °C hőmérsékleten a levulinsav karbonilcsoportjának redukciója 91% enantioszelektivitással valósítható meg. A katalizátor alkalmas valódi biomassza eredetű, azaz nem analitikai tisztaságú levulinsav redukciójára is.



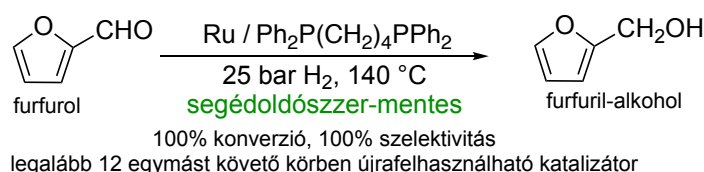
4. A levulinsav transzferhidrogénezésének vizsgálata során megállapítottam, hogy a  $[ \{ 2,5\text{-Ph}_2\text{-3,4-(p-MePh)}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{O}) \}_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H}) ]$  (K1) típusú ún. Shvo katalizátorból hidrogén jelenlétében keletkező koordinatív telített  $\{ [ 2,5\text{-Ph}_2\text{-3,4-(p-MePh)}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{OH}) ]\text{Ru}(\text{CO})_2\text{H} \}$  (K2) speciesz képződése reverzibilis. Amennyiben hidrogén nincs jelen K2 visszaalakul K1 komplexszé, amely lépés a katalizátor újrafelhasználhatóságának szempontjából kulcsfontosságú. Transzferhidrogénezési körülmények között a K1 komplexből keletkező K2 és a koordinatív telítetlen  $\{ [ 2,5\text{-Ph}_2\text{-3,4-(p-MePh)}_2(\eta^4\text{-C}_4(\text{C=O})) ]\text{Ru}(\text{CO})_2 \}$  (K3) reakciójából is K1 keletkezik, amelynek köszönhetően a levulinsav redukciójában felhasznált nagy aktivitású és szelektivitású Shvo-katalizátor újrafelhasználható.



5. A  $\gamma$ -valerolakton levulinsavból történő előállítása során keletkező lehetséges termékelegyek komponenseinek desztillatív elválasztási lehetőségeit vizsgálva igazoltam, hogy a  $\gamma$ -valerolakton–víz,  $\gamma$ -valerolakton–metanol,  $\gamma$ -valerolakton–etanol,  $\gamma$ -valerolakton–propán-2-ol és  $\gamma$ -valerolakton–hangyasav biner elegyek zeotróp elegyek, azeotróp képződés a teljes koncentrációtartományban nem mutatható ki. A kísérletileg meghatározott gőz–folyadék egyensúlyi adatokból számított aktivitási együtthatók alkalmasak az adatok Wilson, NRTL és UNIQUAC modellparaméterek meghatározására utóbbiak pedig alkalmasak a fenti elegyek gőz–folyadék egyensúlyi adatainak leírására.



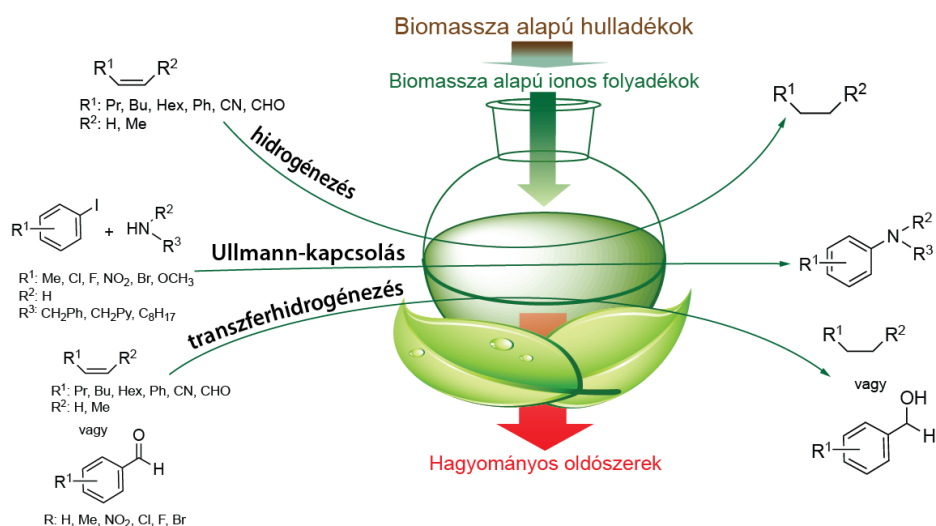
6. A furforol mint kiemelt biomassza alapú platform molekula furfuril-alkohollá történő redukciójának vizsgálatával bizonyítottam, hogy a  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  katalizátor prekursorból és  $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{PPh}_2$  ( $n = 2-6$ ) típusú ligandumokból *in situ* képződő katalizátorok alkalmasak a reakció segédoldószer-mentes megvalósítására. A legnagyobb hatékonyság ( $\text{TOF} = 6273 \text{ h}^{-1}$ ) a  $\text{Ru}/\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$  (DPPB) katalizátorrendszerrel érhető el. Igazoltam, hogy a katalizátor az illékony komponens (furfuril-alkohol) vákuumdesztillációjával történő elválasztása után legalább 12 egymást követő ciklusban aktivitásvesztés nélkül újrafelhasználható.



7. Igazoltam, hogy a  $\gamma$ -valerolakton és a belőle előállítható ionos folyadékok mint biomassza-alapú oldószerek alkalmasak átmenetifém-katalizált homogén katalitikus reakciók közegeiként történő felhasználásra.

- a. A  $\gamma$ -valerolakton alkalmas oldószer Pt- és Rh-katalizált hidroformilezési reakciók kivitelezésére, amely alapján a konvencionális FDA 2. osztályú toluol oldószer helyettesíthető.

- b. Igazoltam, hogy az aminokarbonilezési reakciók közegeként leggyakrabban alkalmazott *N,N*-dimetilformamid kiváltható  $\gamma$ -valerolaktonnal, ezzel környezetbarátabb alternatívát biztosítva a reakció megvalósítására, a katalitikus rendszer aktivitásának és szelektivitásának jelentős megváltozása nélkül.
- c. Moduláris eljárást dolgoztam ki a  $\gamma$ -valerolaktonból vagy megfelelő 4-alkoxivalerátokból és a megfelelő tetraalkilfoszfónium-halogenidból vagy -hidroxidból előállítható, 200 °C hőmérsékletig stabil szobahőmérsékletű ionos folyadékok szintézisére. Bizonyítottam, hogy a  $\gamma$ -valerolaktonból előállítható ionos folyadékok alkalmasak hidrogénezési, transzferhidrogénezési és Ullmann-típusú keresztkapcsolási reakciók kivitelezésére. Utóbbiak esetében a bázis és a ligandum, a katalitikus rendszer aktivitásának csökkenése nélkül elhagyható.



## 6 Tézispontok

### 1.

Bizonyítottam, hogy a biomassza átalakítás szempontjából kulcslépésnek számító szénhidrát dehidratálás során optimált körülmények között 2 M kénsav jelenlétében, mikrohullámú fűtési technika alkalmazásával a növényi eredetű szénhidrátok 170 °C-on 15,4–27,5 m/m%, az állati eredetű szénhidrátok 190 °C-on 10,8–21,6 m/m% hozammal alakíthatók át levulinsavvá. Igazoltam, hogy sósav alkalmazása esetén a növényi eredetű szénhidrátok átalakítása során minden esetben, az állati eredetű szénhidrátok átalakításánál a kitin kivételével, magasabb termék hozamok érhetők el.

A tézis alapjául szolgáló közlemény: **LTM1**

**2.**

Bizonyítottam, hogy a cukorcirok, mint magas cukortartalmú növény megfelelő alapanyag elsődlegesen a levulinsav és másodlagosan az 5-(hidroximetil)furfurol mint kiemelt platform molekulák előállításához. Igazoltam, hogy a növény feldolgozása során nyert nyers présle centrifugálásával előállított, tisztított présle cukortartalma 2 M kénsavoldatban, 160 °C hőmérsékleten, 30 perces mikrohullámú melegítéssel 31 m/m% hozammal alakítható levulinsavvá. *In situ* spektroszkópiás vizsgálat segítségével igazoltam, hogy a présle alkalmas 5-(hidroximetil)furfurol előállításra is.

A tézis alapjául szolgáló közlemény: **LTM2**

**3.**

A különböző nyers, kezeletlen lignocellulóz-alapú hulladékok, mint pl. mezőgazdasági és háztartási hulladékok szénhidráttartalmának levulinsavvá történő savkatalizált átalakítását vizsgálva bizonyítottam, hogy ezen források alkalmasak levulinsav előállítására. Az izolált termékhozamok a kiindulási anyag szénhidráttartalmától függően 7–25 m/m% között változnak. Az eljárás tehát alkalmas a hulladékmennyiség csökkentésére, azaz a hulladékok értéknövelésére. Bizonyítottam, hogy az energiaigényes szárítási művelet elhagyható, ezzel a folyamat energiaigénye jelentősen csökkenthető. A mikrohullámú fűtési technikát és a hagyományos fűtési technikát összehasonlítva igazoltam, hogy a mikrohullámú technika alkalmazásának a termékhozamra nincs számottevő hatása, ún. "MW-hatás" nem mutatható ki, azonban a reakcióidő mintegy 95%-kal, 8 h-ról 0,5 h-ra csökkenthető.

A tézis alapjául szolgáló közlemény: **LTM3**

**4.**

Bizonyítottam, hogy a különböző egy és két alkilcsoportot tartalmazó  $R_nP(C_6H_5)_{3-n}$  foszfinok szulfonálása során a szulfonsavcsoport(ok) aromás gyűrűkön való megjelenése nincs jelentős hatással a keletkező  $R_nP(C_6H_4-m-SO_3Na)_{3-n}$  ( $n = 1, 2$ ;  $R = Me, Pr, iPr, Bu, Cp$ ) ligandumok elektronikus és szterikus tulajdonságaira. A szulfonált ligandumokkal módosított homogén ruténium katalizátorok 100% konverzió és 100% szelektivitás mellett képesek a levulinsavat redukálni, hozzáadott oldószer- és segédanyagmentes körülmények között. A levulinsav redukcióra fejlesztett ruténium-alapú katalizátorrendszer aktivitása a kétfogú  $Ph_2P(CH_2)_4PPh_2$  ligandum bevezetésével tovább növelhető. Az elért  $21200\ h^{-1}$  ciklusfrekvencia az eddig ismert legmagasabb érték erre az átalakításra. Igazoltam továbbá, hogy folyamatos áramlású reaktorokban (H-Cube<sup>®</sup> és H-CubePro<sup>®</sup>) 5% Ru/C katalizátor segítségével a levulinsav 100 °C hőmérsékleten és 100 bar hidrogénnyomáson 100% szelektivitással alakítható át  $\gamma$ -valerolaktonná. A heterogén katalizátor

aktivitása  $(C_4H_9)P(C_6H_4-m-SO_3Na)_2$  ligandum hozzáadásával növelhető, amely feltételezhetően a katalizátoron történő adszorpció után fejt ki hatását és a szubsztrátummal nem lép kölcsönhatásba.

A tézis alapjául szolgáló közlemények: **LTM4**, **LTM5** és **LTM6**.

## 5.

Igazoltam, hogy az enantiomertiszta  $\gamma$ -valerolakton gyűrűjének nyitása és zárása 25–100 °C és 1–13 pH tartományban nincs hatással a molekula aszimmetriacentrumának stabilitására. A BINAP ligandummal módosított Ru-alapú katalizátorrendszer alkalmas a levulinsav segédoldószer-mentes redukciójára. Az elérhető enantiomertöbbség 23%. Az  $(S)$ - $[(RuCl(SEGPHOS))_2(\mu-Cl)_3][NH_2Me_2]^+$  katalizátor prekursor alkalmazásával, metanolban 60 bar  $H_2$  nyomáson és 150 °C hőmérsékleten a levulinsav karbonilcsoportjának redukciója 91% enantioszelektivitással valósítható meg. A katalizátor alkalmas valódi biomassza eredetű, azaz nem analitikai tisztaságú levulinsav redukciójára is.

A tézis alapjául szolgáló közlemények: **LTM7** és **LTM8**

## 6.

Megállapítottam, hogy a  $[\{2,5-Ph_2-3,4-(p-MePh)_2(\eta^5-C_5O)\}_2H]Ru_2(CO)_4(\mu-H)$  (**K1**) típusú ún. Shvo katalizátorból hidrogén jelenlétében keletkező koordinatív telített  $\{[2,5-Ph_2-3,4-(p-MePh)_2(\eta^5-C_5OH)]Ru(CO)_2H\}$  (**K2**) speciesz képződése reverzibilis. Amennyiben hidrogén nincs jelen **K2** visszaalakul **K1** komplexszé. Transzferhidrogénezési körülmények között a **K1** komplexből keletkező **K2** és a koordinatív telítetlen  $\{[2,5-Ph_2-3,4-(p-MePh)_2(\eta^4-C_4(C=O))]Ru(CO)_2\}$  (**K3**) reakciójából is **K1** keletkezik, amelynek köszönhetően a levulinsav redukciójában felhasznált nagy aktivitású és szelektivitású Shvo-katalizátor újrafelhasználható.

A tézis alapjául szolgáló közlemény: **LTM9**

## 7.

Bizonyítottam, hogy a  $\gamma$ -valerolakton–víz,  $\gamma$ -valerolakton–metanol,  $\gamma$ -valerolakton–etanol,  $\gamma$ -valerolakton–propán-2-ol és  $\gamma$ -valerolakton–hangyasav biner elegyek zeotróp elegyek, azeotróp képződés a teljes koncentrációtartományban nem mutatható ki, ami lehetővé teszi a nevezett elegyek desztillációval történő elválasztását. Igazoltam továbbá, hogy a mért gőz-folyadék egyensúlyi adatokból számított aktivitási együtthatók alkalmasak az adatok Wilson, NRTL és UNIQUAC modellparaméterek meghatározására. Igazoltam azt is, hogy a nevezett modellek alkalmasak a fenti elegyek gőz–folyadék egyensúlyi adatainak leírására.

A tézis alapjául szolgáló közlemények: **LTM10**, **LTM11** és **LTM12**

**8.**

Bizonyítottam, hogy a  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  katalizátor prekursorból és  $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{PPh}_2$  ( $n = 2-6$ ) típusú ligandumokból *in situ* képződő katalizátorok alkalmasak a furfural mint kiemelt biomassa alapú platform molekula furfural-alkohollá történő, segédoldószer-mentes redukciójára. A legnagyobb hatékonyság ( $\text{TOF} = 6273 \text{ h}^{-1}$ ) a  $\text{Ru}/\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$  (DPPB) katalizátorrendszerrel érhető el. Igazoltam, hogy a katalizátor az illékony komponens (furfural-alkohol) vákuumdesztillációjával történő elválasztása után legalább 12 egymást követő ciklusban aktivitásvesztés nélkül újrafelhasználható.

A tézis alapjául szolgáló közlemény: **LTM13**

**9.**

Bizonyítottam, hogy a  $\gamma$ -valerolakton alkalmas oldószer Pt- és Rh-katalizált hidroformilezési reakciók közegeként. A konvencionális hidroformilezési oldószerhez, a toluolhoz hasonlítva megállapítható, hogy a királis foszfinokkal módosított katalizátorok aktivitása noha alacsonyabb  $\gamma$ -valerolaktonban, a kemo- és enantioszelektivitások azonosak, vagy kissé magasabbak. Ezek alapján a FDA 2. osztályú toluol oldószer sikeresen helyettesíthető egy megújuló forrásból, vagy hulladékok értéknövelésével előállított környezetbarát oldószerrel, a  $\gamma$ -valerolaktonnal. Igazoltam, hogy az aminokarbonilezési reakciók közegeként leggyakrabban alkalmazott *N,N*-dimetilformamid szintén helyettesíthető a környezetbarát  $\gamma$ -valerolaktonnal, a katalitikus rendszer aktivitásának és szelektivitásának jelentős megváltozása nélkül.

A tézis alapjául szolgáló közlemények: **LTM14, LTM15 és LTM16**

**10.**

Moduláris eljárást dolgoztam ki a  $\gamma$ -valerolaktonból vagy megfelelő 4-alkoxivalerátokból és a megfelelő tetraalkilfoszfónium-halogenidból vagy -hidroxidból előállítható,  $200^\circ\text{C}$  hőmérsékletig stabil szobahőmérsékletű ionos folyadékok szintézisére. Bizonyítottam, hogy  $\gamma$ -valerolaktonból és különböző tetraalkilammónium- és tetraalkilfoszfónium-hidroxidokból előállítható ionos folyadékok alkalmasak hidrogénezési, transzferhidrogénezési és Ullmann-típusú keresztkapcsolási reakciók kivitelezésére. Az Ullmann-típusú kapcsolási reakciók esetében a bázis és a ligandum, a katalitikus rendszer aktivitásának csökkenése nélkül elhagyható.

A tézis alapjául szolgáló közlemények: **LTM17, LTM18 és LTM19**



## 7 A doktori értekezés alapját képező közlemények listája

- LTM1** Szabolcs, Á.; Molnár, M.; Dibó, G.; Mika, L. T. Microwave assisted conversion of carbohydrates to levulinic acid: an essential step in biomass conversion. *Green Chem.*, **2013**, *15*, 439–445. IF: 6,852, független hivatkozások: 98
- LTM2** Novodárszki, G.; Rétfalvi, N.; Dibó, G.; Mizsey, P.; Cséfalvay, E.; Mika, L. T. Production of Platform Molecules from Sweet Sorghum. *RSC Advances*, **2014**, *4*, 2081–2088. IF: 3,840, független hivatkozások: 16
- LTM3** Tukacs, J. M.; Holló, A. T.; Rétfalvi, N.; Cséfalvay, E.; Dibó, G.; Havasi, D.; Mika, L. T. Microwave-Assisted Valorization of Biowastes to Levulinic Acid. *ChemistrySelect*, **2017**, *2*, 1375–1380. IF: 1,505, független hivatkozások: 4
- LTM4** Tukacs, J. M.; Király, D.; Strádi, A.; Novodárszki, G.; Eke, Z.; Dibó, G.; Kégl, T.; Mika, L. T. Efficient catalytic hydrogenation of levulinic acid: a key step in biomass conversion, *Green Chem.* **2012**, *14*, 2057–2065. IF: 6,828, független hivatkozások: 74
- LTM5** Tukacs, J. M.; Novák, M.; Dibó, G.; Mika, L. T. An improved catalytic system for the reduction of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 2908–2912. IF: 5,426, független hivatkozások: 26
- LTM6** Tukacs, J. M.; Jones, R.; Darvas, F.; Lezsák, G.; Dibó, G.; Mika, L. T. Synthesis of  $\gamma$ -valerolactone using continuous flow reactor. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 16283–16287. IF: 3,708, független hivatkozások: 30
- LTM7** Wong, C. Y. Y.; Choi, A. W.-T.; Lui, M. Y.; Fridrich, B.; Horváth, A. K.; Mika, L. T.; Horváth, I. T. Stability of Gamma-Valerolactone Under Neutral, Acidic, and Basic Conditions. *Struct. Chem.* **2017**, *28*, 423–429. IF: 2,107, független hivatkozások: 9
- LTM8** Tukacs, J. M.; Fridrich, B.; Dibó, G.; Székely, E.; Mika, L. T. Direct Asymmetric Reduction of Levulinic Acid to Gamma-Valerolactone: Synthesis of a Chiral Platform Molecule. *Green Chem.* **2015**, *17*, 5189–5195. IF: 8,506, független hivatkozások: 20
- LTM9** Fábos, V.; Mika, L. T.; Horváth, I. T. Selective Conversion of Levulinic and Formic Acids to  $\gamma$ -Valerolactone with the Shvo Catalyst, *Organometallics*, **2014**, *33*, 181–187. IF: 4,126, független hivatkozások: 55
- LTM10** Havasi, D.; Mizsey, P.; Mika, L. T. Vapor–Liquid Equilibrium Study of the Gamma-Valerolactone–Water Binary System. *J. Chem. Eng. Data*, **2016**, *61*, 1502–1508. IF: 2,323, független hivatkozások: 4

- LTM11** Havasi, D.; Pátzay, G.; Kolarovszki, Z.; Mika, L. T. Isobaric Vapor–Liquid Equilibria for Binary Mixtures of  $\gamma$ -Valerolactone + Methanol, Ethanol, and 2-Propanol. *J. Chem. Eng. Data*, **2016**, *61*, 3326–3333. IF: 2,323, független hivatkozások: 1
- LTM12** Havasi, D.; Hajnal, Á.; Pátzay, G.; Mika, L. T. Vapor–Liquid Equilibrium of  $\gamma$ -Valerolactone and Formic Acid at P= 51 kPa. *J. Chem. Eng. Data*, **2017**, *62*, 1058–1062. IF: 2,196, független hivatkozások száma: 0
- LTM13** Tukacs, J. M.; Bohus, M.; Dibó, G.; Mika, L. T. Ruthenium-Catalyzed Solvent-Free Conversion of Furfural to Furfuryl Alcohol. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 3331–3335. IF: 2,936, független hivatkozások: 4
- LTM14** Pongrácz, P.; Kollár, L.; Mika, L. T. A Step Towards Hydroformylation Under Sustainable Conditions: Platinum-Catalysed Enantioselective Hydroformylation of Styrene in  $\gamma$ -Valerolactone. *Green Chem.* **2016**, *18*, 842–847. IF: 9,125, független hivatkozások: 22
- LTM15** Pongrácz, P.; Bartal, B.; Kollár, L.; Mika, L. T. Rhodium-Catalyzed Hydroformylation in  $\gamma$ -Valerolactone as a Biomass-Derived Solvent. *J. Organomet. Chem.* **2017**, *847*, 140–145. IF: 1,946, független hivatkozások szám: 2
- LTM16** Marosvölgyi-Haskó, D.; Lengyel, B.; Tukacs, J. M.; Kollár, L.; Mika, L. T. Application of  $\gamma$ -Valerolactone as an Alternative Biomass-Based Medium for Aminocarbonylation Reactions. *ChemPlusChem*, **2016**, *81*, 1224–1229. IF: 2,797, független hivatkozások: 5
- LTM17** Strádi, A.; Molnár, M.; Óvári, M.; Dibó, G.; Richter, F. U. Rhodium-Catalyzed Hydrogenation of Olefins in  $\gamma$ -Valerolactone-Based Ionic Liquids. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1857–1862. IF: 6,852, független hivatkozások: 21
- LTM18** Strádi, A.; Molnár, M.; Szakál, P.; Dibó, G.; Gáspár, D.; Mika, L. T. Catalytic Transfer Hydrogenation in  $\gamma$ -Valerolactone-Based Ionic Liquids. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 72529–72535. IF: 3,289, független hivatkozások: 8
- LTM19** Orha, L.; Tukacs, J. M.; Gyarmati, B.; Szilágyi, A.; Kollár, L.; Mika, L. T. Modular Synthesis of  $\gamma$ -Valerolactone-Based Ionic Liquids and Their Application as Alternative Media for Copper-Catalyzed Ullmann-Type Coupling Reactions. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 5097–5104. IF: 6,140, független hivatkozások: 0

## **8 Tudománymetriai adatok**

2018. szeptember 1-jéig

- Tudományos közlemények nemzetközi folyóiratban: **38**  
ebből a Ph.D fokozat megszerzése óta: **30**  
ebből első vagy levelező szerző: **24**  
közlemények összesített hatástényezője: **216,3**  
független idézők száma: **1311**  
frakcionált dolgozatszám: **9,3**  
frakcionált hatás: **55,5**  
frakcionált idézettség: **260,9**
- Tudományos összefoglaló közlemények nemzetközi folyóiratban: **4**
- Tudományos összefoglaló közlemények magyar nyelvű folyóiratban: **1**
- Alapszabadalmak száma: **2**
- Könyvfejezetek száma: **13**
- Tankönyvi fejezetek száma: **3**